

文章编号: 1004-5929(2008)02-0126-05

Au_{core}@Pt_{shell}/GC 电极上甲醇解离 中间体 CO 氧化的 SERS 研究

饶贵仕¹, 王国富¹, 吴志祥¹, 易 飞¹, 钟 艳¹,
钟起玲^{1*}, 任 斌², 田中群^{2*}

(1. 江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022;

2. 厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘 要: 本文采用共焦显微拉曼系统对不同介质中甲醇解离中间体 CO 在 Au_{core}@Pt_{shell}/GC 电极上的氧化行为进行了研究。结果显示, 不论在酸性、中性还是碱性介质中, 甲醇均能在 Au_{core}@Pt_{shell}/GC 电极上自发氧化解离出强吸附中间体 CO; 较低电位下, CO 在酸性和中性介质中以线性吸附为主, 碱性介质中则以桥式吸附为主。此研究表明, 电极在中性及碱性介质中对甲醇解离中间体 CO 的电氧化比在酸性介质中有更好的催化活性, 原位表面增强拉曼光谱技术有望拓展成为研究电催化反应的有效工具。

关键词: 甲醇; 中间体 CO; 电氧化; 表面增强拉曼光谱

中图分类号: O657.37 文献标识码: A

Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Investigation of CO Intermediated from Methanol Oxidation on Au_{core}@Pt_{shell} Nanoparticles Supported on GC Electrode

RAO Gui-shi¹, WANG Guo-fu¹, WU Zhi-xiang¹, YI Fei¹, ZHONG Yan¹,
ZHONG Qi-ling^{1*}, REN Bin², TIAN Zhong-qun²

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering,
Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China;

2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Surface-enhanced Raman spectroscopy was utilized to investigate the electro-oxidation behavior of CO intermediated from methanol oxidation adsorbed on Au_{core}@Pt_{shell} nanoparticles supported on GC electrode in different media. Results showed that methanol could dissociate spontaneously to produce strongly adsorbed intermediate, CO, in acidic, neutral, and alkaline media on Au_{core}@Pt_{shell} nanoparticles supported on GC electrode. At the lower potential, CO in mode of bridged adsorption was dominative in the alkaline media, while linear adsorption in the acidic or neutral media. The study demonstrates that the electrode exhibited better elec-

收稿日期: 2007-06-30

基金项目: 国家自然科学基金(20663002); 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金(200511); 江西省自然科学基金(0620025)

作者简介: 饶贵仕(1980-), 男, 硕士研究生, 从事表面电化学及光谱电化学的研究。

通讯作者: 钟起玲. E-mail: zhqiling@163.com

tro-catalytic properties for the oxidation of CO in neutral and alkaline media, and in-situ Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) technique could be developed as a useful tool for investigating electro-oxidation reaction process.

Key words: Methanol; Intermediate CO; Electro-oxidation; Surface-enhanced Raman Spectroscopy

1 引言

甲醇具有理论能量密度高、储存方便等优点,在发展直接燃料电池中具有潜在的应用价值,因此对其电催化氧化过程的研究一直是电化学工作者所关注的热点之一^[1-5]。已有的研究表明,甲醇在铂电极上的电氧化行为遵循双途径机理,即首先吸附在电极表面上,除解离生成一些活性中间体外,还生成毒性中间体(CO),然后再氧化生成 CO₂。毒性中间体(CO)吸附在电极表面,大大降低了电极对甲醇的电氧化活性,影响着燃料电池的性能。因此,深入认识其中间体(CO)在电极上吸附、氧化过程的反应历程,对高性能甲醇直接燃料电池(DMFC)的研究开发具有重要意义。

迄今为止,甲醇解离中间体 CO 吸附、氧化的拉曼光谱虽有较多报道,但绝大部分研究都是在酸性体系中进行且获得的信号强度较弱,对该反应过程本质的认识还有待进一步深入。为此,近年来本研究组设计合成了一系列尺寸可控、外壳上无“针孔”、电化学反应与壳层金属盘电极相似的核壳结构纳米粒子^[6,7],利用内层金核电磁场增强的长程效应,通过改变核的尺寸和外壳的厚度来调控其光学性质,使吸附在过渡金属表面物种的拉曼信号得到极大增强,从而使电化学原位表面增强拉曼光谱(SERS)有效地应用于电催化体系的研究成为可能。

本文采用共焦显微拉曼系统对不同介质中铂包金纳米粒子修饰玻碳电极(Au_{core}@Pt_{shell}/GC)上甲醇自发氧化解离的强吸附中间体 CO 的吸附和进一步氧化行为进行了研究,为深入探讨甲醇在铂表面上电催化氧化反应机理提供了一些分子水平信息。

2 实验

2.1 仪器与试剂

拉曼光谱实验采用法国 Dilor 公司的

LabRam iv型共焦显微拉曼仪,激发光源为氦氖离子激光器,激发线波长为 632.8 nm;电化学原位拉曼实验的电位是由 XHD-①型恒电位仪控制的;研究所用玻碳电极直径为 3 mm,辅助电极为铂丝环电极,参比电极为饱和甘汞电极;用 LEO1500 场发射扫描电镜(SEM,德国 LEO 公司生产)检测纳米粒子表面形貌;电化学原位拉曼光谱实验在常温下进行,实验中所用试剂均为分析纯,所用溶液均用电阻率为 18.2 MΩ·cm 的超纯水配制。

2.2 Au_{core}@Pt_{shell} 纳米粒子的制备

将 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAuCl₄ 溶液加热至沸腾后,迅速加入一定量 1% 的柠檬酸三钠溶液,继续保持沸腾约 40 min,然后冷却至室温,即可制得金溶胶^[8];取上述金溶胶 50 mL,向其中加入一定量的 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂PtCl₆ 溶液,在搅拌的条件下,使用步进电机控制的注射器,将一定量的 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 抗坏血酸溶液均匀地滴入上述溶液中,继续反应 30 min,制得 Au_{core}@Pt_{shell} 纳米粒子。

2.3 Au_{core}@Pt_{shell}/GC 电极的制备

将上述合成的纳米粒子离心清洗后,移去离心管上层的清液,将底部纳米粒子的浓缩液组装在玻碳电极上,置于真空干燥器中干燥,即得到 Au_{core}@Pt_{shell}/GC 电极。

3 结果与讨论

图 1 为 Au_{core}@Pt_{shell} 纳米粒子的扫描电镜图,以及 Au_{core}@Pt_{shell}/GC 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO₄ 溶液中并控制电位在 0 V 同时通入乙烯 5 min 后,在电极表面上获得的拉曼光谱图。

从 SEM 图中可以看出纳米粒子的形状和粒径分布比较均匀,表面光滑,说明此时铂在金纳米粒子上主要是以外延方式生长,统计结果显示粒径约为 70 nm。从拉曼谱图观察到的位于 1220、1340 和 1501 cm^{-1} 谱峰分别归属于乙烯吸

附在 $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}/ \text{GC}$ 电极表面上的 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 、 $\nu(\text{C}-\text{H})$ 以及 $\delta(\text{CH}_2)$ 振动, 这与乙烯吸附在典型铂电极上所获得拉曼特征基本相似^[9]。

图 2(a)、(b)、(c) 是 $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}/ \text{GC}$ 电极分别在酸性、中性和碱性介质的甲醇溶液中开路电位下所获得的表面增强拉曼光谱。(a) 中位于 $\sim 491 \text{ cm}^{-1}$ 的谱峰来自线性吸附 CO 的 Pt—C 伸缩振动, (b) 中位于 $\sim 407 \text{ cm}^{-1}$ 的较弱谱峰则来自于桥式吸附 CO 的 Pt—C—Pt 伸缩振

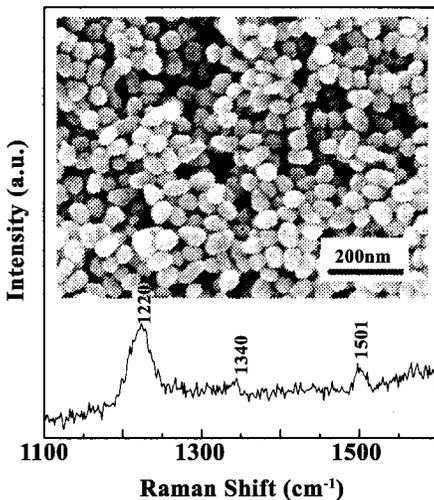


Fig. 1 SEM image of $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}$ nanoparticles assembled on a GC electrode and Raman spectra of ethylene adsorbed on $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}$ nanoparticles

图 3(a)、(b)、(c) 分别是酸性、中性和碱性介质中甲醇在 $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}/ \text{GC}$ 电极上随电位变化的原位表面增强拉曼光谱。图中位于 $480 \sim 520 \text{ cm}^{-1}$ 左右的谱峰归属于的线形吸附 CO 的 Pt—C 伸缩振动, 位于 $400 \sim 442 \text{ cm}^{-1}$ 左右的谱峰归属于桥式吸附 CO 的 Pt—C—Pt 伸缩振动。从图 3 CO 线性和桥式吸附谱峰的相对强度可以看出, 在酸性和中性介质中 CO 在所研究的整个电位区间以线性吸附为主; 而在碱性介质中, 在 $\leq -0.90 \text{ V}$ 的电极电位下, 则以桥式吸附为主, 在 $\geq -0.80 \text{ V}$ 的电极电位下却以线性吸附为主。随着电位图 4(a)、(b)、(c) 分别为酸性、中性和碱性介质中线性吸附 CO 在 $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}/ \text{GC}$ 电极表面上 Pt—C 伸缩振动谱峰相对积分强度随电位变化的关系曲线。当电极电位在 0 V 之前, (a)、(b) 两曲线中谱峰相对积分强

度^[2, 10, 11]。随着 pH 值的增大, Pt—C 伸缩振动谱峰频率由 $\sim 491 \text{ cm}^{-1}$ 蓝移至 $\sim 516 \text{ cm}^{-1}$, Pt—C—Pt 伸缩振动谱峰频率也从 $\sim 407 \text{ cm}^{-1}$ 蓝移至 $\sim 431 \text{ cm}^{-1}$, 同时, 谱峰强度不断增强。由此表明, 不论在酸性、中性还是在碱性介质中, 甲醇在 $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}/ \text{GC}$ 电极上均能自发氧化解离出强吸附中间体 CO, 但随着溶液 pH 值的增大, 其自发氧化解离生成 CO 的能力相对增强。

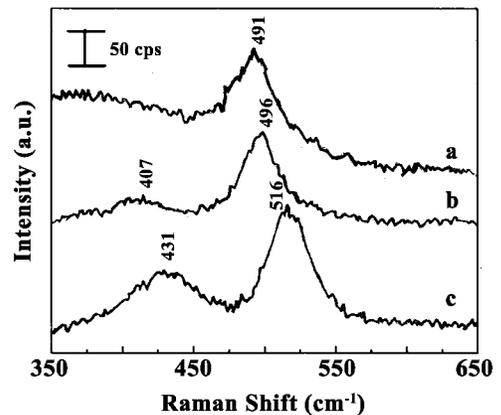


Fig. 2 Surface-enhanced Raman spectra obtained on a $\text{Au}@ \text{Pt}/ \text{GC}$ electrode at open circuit potential in methanol solutions

- (a) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$;
- (b) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}_4$;
- (c) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$

度变化很小, 可以认为 CO 在该电位区间还没有发生氧化; 随着电位的进一步升高, 曲线(b)中谱峰相对积分强度直线下降, 在 $+0.60 \text{ V}$ 时谱峰相对积分强度趋近于 0, 表明 CO 在 $\geq 0.1 \text{ V}$ 的电极电位下开始被氧化消耗, 吸附在 $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}/ \text{GC}$ 电极表面上的 CO 逐渐减少, 至 0.60 V 时 CO 基本被氧化完毕; 而曲线(a)与曲线(b)可以看出, 在 $0.10 \sim 0.60 \text{ V}$ 电位区间 CO 氧化消耗速度相对较慢, 直至 0.80 V 时还有部分 CO 未被氧化。曲线(c)中谱峰积分强度则呈先增大后小弱趋势, 在电极电位 $(\phi) -1.0 \text{ V} < \phi \leq -0.7 \text{ V}$ 的研究电位区间, 谱峰强度增大可能是因为随着电位的正移, 桥式吸附在电极表面上的 CO 向线性吸附方式转变。在电极电位 $\phi \geq -0.60 \text{ V}$ 时, CO 开始在电极表面进一步氧化, 在 $\phi = -0.20 \text{ V}$ 时, 则已基本氧化完毕。以上实验结果

表明, $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}/ \text{GC}$ 电极在 pH 不同的介质中对甲醇和 CO 氧化电催化的活性顺序是碱性

大于中性, 中性大于酸性。

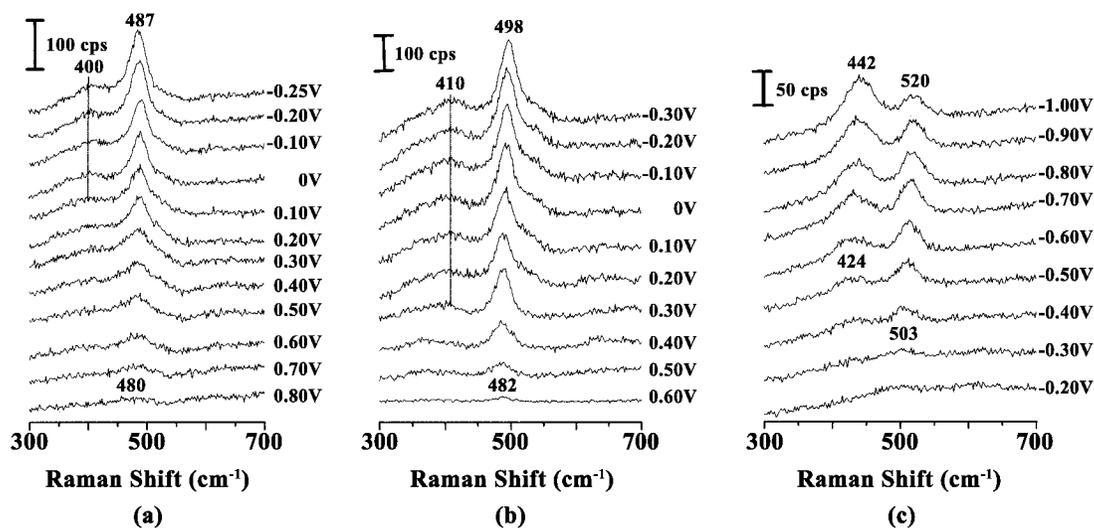


Fig. 3 Potential-dependent Surface-enhanced Raman spectra of CO from methanol oxidation adsorbed on a $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}/ \text{GC}$ electrode in different media

Solution: (a) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$; (b) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}_4$;

(c) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$

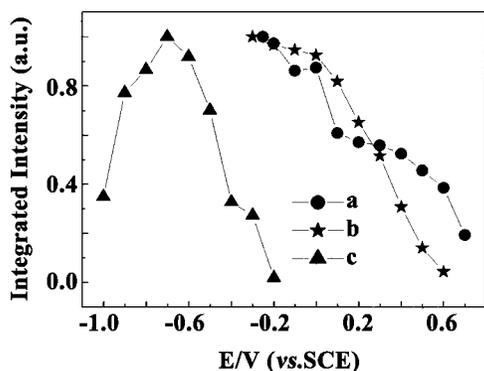


Fig. 4 Potential dependence of Pt-C Vibration intensity on $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}/ \text{GC}$ electrode

(a) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$;

(b) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}_4$;

(c) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$

3 结论

应用 SERS 技术研究了不同介质中甲醇自发氧化解离强吸附中间体 CO 在 $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}/ \text{GC}$ 电极上的吸附与氧化行为。结果表明, 溶液酸碱性对甲醇自发氧化解离强吸附中间体 CO 在 $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}/ \text{GC}$ 电极上的吸附与氧化行为

有较大的影响。 $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}/ \text{GC}$ 电极对 CO 乃至 CH_3OH 的催化活性随着 pH 值逐渐增加而凸显了其催化氧化甲醇和 CO 的优越性。同时 $\text{Au}_{\text{core}}@ \text{Pt}_{\text{shell}}/ \text{GC}$ 电极具有较好的 SERS 活性, 本文研究结果亦表明通过研制催化活性高 SERS 效应强的电极材料, 可以把拉曼光谱技术拓展成为电催化反应研究的谱学工具。

参考文献:

- [1] Parsons R, VanderNoot T. The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research [J]. J. Electroanal. Chem., 1988, 257 (1): 9-45.
- [2] 李筱琴, 任斌, 田中群. 甲醇在粗糙铂电极上解离吸附的表面拉曼光谱[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(1): 120-122.
- [3] 顾仁敖, 曹文东, 曹佩根, 等. 现场拉曼光谱研究非水体系中铂电极上甲醇的解离吸附[J]. 光散射学报, 2001, 13(1): 8-11.
- [4] Chen Y X, Miki A, Ye S, et al. Formate an active intermediate for direct oxidation of methanol on Pt electrode [J]. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125 (13): 3680-3681.

- [5] Wei Z D, Li L L, Luo Y H, et al. Electrooxidation of methanol on upd- Ru and upd- Sn modified Pt electrodes [J]. J. Phys. Chem. B, 2006, 110 (51): 26055- 26061.
- [6] Zhang B, Li J F, Zhong Q L, et al. Electrochemical and surface-enhanced Raman spectroscopic investigation of CO and SCN- adsorbed on Au_{core}-Pt_{shell} nanoparticles supported on GC electrodes [J]. Langmuir, 2005, 21(16) : 7449- 7455.
- [7] Li J F, Yang Z L, Ren B, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy using gold-core platinum-shell nanoparticle film electrodes: toward a versatile vibrational strategy for electrochemical interfaces [J]. Langmuir, 2006, 22(25) : 10372- 10379.
- [8] Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions [J]. Nature, 1973, 241(105) : 20- 22.
- [9] Mrozek M F, Weaver M J. Periodic trends in electrode-chemisorbate bonding: ethylene on platinum-group and gold electrodes as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. J. Phys. Chem. B, 2001, 105(37) : 8931- 8937.
- [10] Zou S, Weaver M J. Potential-dependent metal-adsorbate stretching frequencies for carbon monoxide on transition-metal electrodes: chemical bonding versus electrostatic field effects [J]. J. Phys. Chem., 1996, 100(10) : 4237- 4242.
- [11] Park S, Yang P, Corredor P, et al. Transition metal-coated nanoparticle films: vibrational characterization with surface-enhanced Raman scattering [J]. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124(11) : 2428 - 2429.
- [12] Lambert D K. Stark effect of adsorbate vibrations [J]. Solid State Commun., 1984, 51(5) : 297- 300.